

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 038 244
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 81400522.9

(51) Int. Cl.³: C 25 D 13/08, C 09 D 5/40

(22) Date de dépôt: 01.04.81

(30) Priorité: 11.04.80 FR 8008177

(71) Demandeur: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Etablissement de Caractère Scientifique Technique et
Industriel, B.P. 510, F-75752 Paris Cedex 15 (FR)(43) Date de publication de la demande: 21.10.81
Bulletin 81/42(72) Inventeur: Lecayon, Gérard, Lotissement des Aulnettes
No 20, F-91840 Brils Sous Forges (FR)
Inventeur: Le Gressus, Claude, 4, Square Arago,
F-78330 Fontenay Le Fleury (FR)
Inventeur: Le Moel, Alain, 1, rue du Colonel Marchand,
F-92370 Chaville (FR)

(84) Etats contractants désignés: DE GB IT NL

(74) Mandataire: Mongredien, André et al, c/o
Brevatome 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR)

(54) Procédé de dépôt par électropolymérisation de films minces organiques sur des surfaces conductrices de l'électricité, en particulier sur des surfaces métalliques, et films minces ainsi obtenus.

(57) La présente invention a pour objet un procédé de dépôt par électropolymérisation de films minces organiques sur des surfaces conductrices de l'électricité, en particulier sur des surfaces métalliques.

Ce procédé consiste:

a) - à préparer une solution ayant une teneur en eau au plus égale à 10^{-3} M/l comprenant:

- un monomère constitué par une molécule organique comportant une liaison éthylénique terminale conjuguée avec un groupement électroattentif,

- un électrolyte support constitué par un perchlorate d'ammonium quaternaire, et

- un solvant organique aprotique ne donnant pas de réaction parasite avec ledit monomère; et

b) - à électrolyser ladite solution dans une cellule d'électrolyse en utilisant comme cathode la surface conductrice à revêtir et en polarisant cette cathode à un potentiel situé dans la zone correspondant au transfert électronique direct entre la surface métallique qui joue le rôle de cathode et le monomère, et d'une valeur plus négative que celle correspondant au pic d'inhibition de la réaction cathodique du monomère.

Application à la réalisation de composants électroniques ou de dispositifs optiques intégrés.

La présente invention a pour objet un procédé de dépôt par électropolymérisation de films minces organiques sur des surfaces conductrices de l'électricité, en particulier sur des surfaces métalliques.

5 De façon plus précise, elle concerne la formation de tels films à partir d'une solution comprenant un monomère, un électrolyte-support et un solvant, par électropolymérisation à un potentiel situé dans la zone correspondant au transfert électronique direct entre
10 la surface métallique qui joue le rôle de cathode et le monomère, et d'une valeur plus négative que celle correspondant au pic d'inhibition de la réaction cathodique du monomère.

La réalisation de surfaces métalliques revêtues de films minces organiques présente un grand
15 intérêt dans de nombreux domaines, en particulier pour la fabrication de composants électroniques ou de dispositifs optiques intégrés, pour la protection anticorrosion, pour toutes modifications des propriétés superficielles des métaux.
20

Aussi, depuis quelques années, de nombreuses recherches ont été effectuées sur les possibilités d'obtenir par électropolymérisation le dépôt sur des surfaces métalliques de films minces organiques présentant des propriétés satisfaisantes, notamment en ce
25 qui concerne leur adhérence sur ces surfaces et leur homogénéité.

Ces recherches ont été orientées en particulier sur le choix des électrolytes-supports et des solvants susceptibles d'être utilisés pour former de tels
30 films, soit par polymérisation anionique, soit par polymérisation radicalaire. En particulier, les travaux portant sur le dépôt de films de polyacroléine ont montré que le choix du milieu réactionnel jouait un rôle
35 très important sur l'adhérence du film obtenu. Ainsi,

on a trouvé que les meilleurs résultats étaient obtenus lorsqu'on utilisait comme électrolyte-support du perchlorate de benzyltriméthylammonium avec du diméthylformamide comme solvant.

5 Par ailleurs, dans le cas des dépôts de films de polyacroléine, on a trouvé que l'homogénéité du film dépendait en particulier du potentiel appliqué à la surface métallique à revêtir et que ce potentiel devait de préférence être limité à une valeur inférieure
10 à -2,2 volts par rapport à une électrode Hg-Hg^{2+} .

Cependant, malgré le choix du milieu réactionnel et d'un potentiel de dépôt approprié, cette technique n'a pas permis d'obtenir des dépôts homogènes de
15 films de polyacroléine d'épaisseur inférieure à quelques centaines d'Å. Par ailleurs, les films obtenus ne présentent pas une adhérence suffisante sur le support.

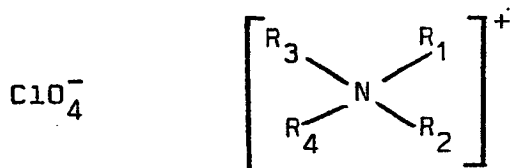
De même, les recherches portant sur le dépôt par électropolymérisation de films de polyacrylonitrile,
20 n'ont pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants en ce qui concerne l'homogénéité des films et le taux de recouvrement des surfaces métalliques revêtues.

La présente invention a précisément pour objet un procédé qui permet d'obtenir par électropolymérisation le dépôt sur des surfaces conductrices de l'électricité de films minces organiques présentant des propriétés satisfaisantes en ce qui concerne le taux de
25 recouvrement de la surface revêtue, l'homogénéité du film obtenu et son adhérence sur cette surface.

30 Le procédé selon l'invention de dépôt par électropolymérisation d'un film mince organique sur une surface conductrice de l'électricité se caractérise en ce qu'il consiste :

35 a) - à préparer une solution ayant une teneur en eau au plus égale à 10^{-3} M/l et comprenant :

- un monomère constitué par une molécule organique comportant une liaison éthylénique terminale conjuguée avec un groupement électro attractif, donnant lieu de ce fait à une réduction par transfert électronique direct à la cathode,
- un électrolyte support constitué par un perchlorate d'ammonium quaternaire de formule :



dans laquelle les radicaux R_1 , R_2 , R_3 et R_4 qui sont identiques ou différents sont des radicaux alkyle en C_1 à C_4 ou aryle, et

- un solvant organique aprotique ne donnant pas de réaction parasite avec ledit monomère; et

b) - à électrolyser ladite solution dans une cellule d'électrolyse en utilisant comme cathode la surface conductrice à revêtir et en polarisant cette cathode à un potentiel situé dans la zone correspondant au transfert électronique direct entre la surface métallique qui joue le rôle de cathode et le monomère, et d'une valeur plus négative que celle correspondant au pic d'inhibition de la réaction cathodique du monomère.

De préférence, la teneur en eau de la solution est au plus égale à $5 \cdot 10^{-4}$ M/l.

Avantageusement, on électrolyse ladite solution en maintenant le potentiel de la cathode à une valeur constante par rapport à une électrode de référence appropriée qui est choisie en fonction de la nature de la solution utilisée.

Pour éviter qu'au cours de l'électrolyse certaines impuretés en particulier de la vapeur d'eau soient introduites dans la solution, on réalise de pré-

férence cette électrolyse en atmosphère de gaz inerte, par exemple d'argon, contenant au maximum 10 ppm d'eau, 100 ppm de gaz carbonique et 10.000 ppm d'oxygène, et de préférence au plus 1 ppm d'eau, 10 ppm de gaz carbonique et 1.000 ppm d'oxygène.

Selon l'invention, l'utilisation d'une solution d'électrolyse dont la teneur en eau est maintenue à une valeur très faible, inférieure à 10^{-3} M/l permet de réaliser sur des surfaces métalliques des dépôts de films minces organiques présentant des propriétés satisfaisantes, notamment en ce qui concerne leur taux de recouvrement des surfaces, leur adhérence sur ces surfaces et leur homogénéité.

En réalisant l'électrolyse à partir d'une solution très pure, en atmosphère contrôlée, on élimine toute possibilité de développement de réactions parasites susceptibles de conduire à la formation de produits secondaires tels que des oxydes ou des hydroxydes, qui ralentissent le processus de dépôt du film organique en se recombinaut ou en réagissant avec le milieu réactionnel.

Par ailleurs, le fait d'utiliser un monomère constitué par une molécule organique comportant une liaison éthylénique terminale conjuguée avec un groupement électroatttractif, permet de former des films par un mécanisme de polymérisation anionique plutôt que par un mécanisme de type radicalaire. Ainsi, on doit utiliser des solvants organiques aprotiques peu réactifs ne donnant pas lieu à des réactions secondaires, et éviter l'emploi de solutions aqueuses ou acides qui posent certains problèmes lorsque la surface métallique à revêtir est constituée par un métal usuel risquant de se dégrader ou de se dissoudre dans de telles solutions.

Enfin, le choix d'un électrolyte-support constitué par un perchlorate d'ammonium quaternaire présente

l'avantage de permettre de réaliser l'électrolyse dans un domaine de potentiel très vaste sans donner lieu à des réactions secondaires susceptibles de modifier de façon sensible le processus d'électropolymérisation.

5 Selon l'invention, le monomère utilisé est de préférence liquide à la température ambiante; il est constitué par une molécule organique comportant une liaison vinylique terminale conjuguée avec un groupement électro attractif tels que les groupements fonctionnels :
10 nitrile, aldéhyde, ester, cétone, imine ; il s'agira par exemple de l'acrylonitrile, de l'acroléine, etc... Sa concentration dans la solution doit être suffisante pour permettre une vitesse de polymérisation élevée favorable au dépôt d'un film homogène; cependant, la concentration en monomère ne doit pas non plus être trop
15 élevée pour permettre l'obtention d'un dépôt homogène. La concentration en électrolyte-support doit être suffisante pour limiter la chute ohmique dans la cellule d'électropolymérisation.

20 A titre d'électrolytes-supports susceptibles d'être utilisés dans le procédé de l'invention, on peut citer le perchlorate de tétraéthylammonium, le perchlorate de tétrabutylammonium, le perchlorate de tétrapropylammonium et le perchlorate de benzyltriméthylammonium.

25 A titre de solvants susceptibles d'être utilisés, on doit citer les solvants aprotiques organiques, notamment l'hexaméthylphosphorotriamide, le diméthylsulfoxyde, l'acétonitrile, le chlorure de méthylène.

30 Le solvant est choisi en fonction du monomère utilisé en particulier pour ne pas donner lieu à des réactions secondaires avec ce monomère.

De préférence, lorsque le monomère est l'acrylonitrile, on utilise comme solvant de l'acétonitrile.

35 Comme on l'a vu précédemment, les concentrations en monomère et en électrolyte-support de la solution

ainsi que le rapport de ces concentrations constituent des paramètres très importants, en particulier pour obtenir un dépôt homogène, et elles sont choisies en fonction de la nature du monomère et de l'électrolyte-support utilisé. Avantageusement, le rapport de la concentration en monomère sur la concentration en électrolyte-support est supérieur à 1. Lorsque le monomère est l'acrylonitrile et l'électrolyte-support le perchlorate de tétraéthylammonium, ce rapport est avant-
5 tageusement compris entre 7 et 12, de préférence voisin de 10, et ces concentrations sont avantageusement de $5 \cdot 10^{-2}$ M/l à $1 \cdot 10^{-1}$ M/l pour le perchlorate et de $3,5 \cdot 10^{-1}$ M/l à 1,2 M/l pour l'acrylonitrile.
10

Pour former à partir de telles solutions des dépôts minces et homogènes de films organiques, on réalise l'électrolyse en atmosphère contrôlée, en appliquant à la cathode un potentiel situé dans la zone correspondant au transfert électronique direct entre la surface métallique qui joue le rôle de cathode et le monomère, et d'une valeur plus négative que celle correspondant au pic d'inhibition de la réaction cathodique du monomère. La durée de polarisation est choisie en fonction de l'épaisseur du film que l'on veut obtenir. Généralement des durées de 5 millisecondes à 20 se-
15 condes sont suffisantes pour l'obtention de films dont l'épaisseur varie de 10 \AA à 5μ . Lorsque le monomère est l'acrylonitrile, le potentiel de la cathode doit être maintenu à une valeur égale à/ou plus basse que $-2,4 \text{ V/Ag} - \text{Ag}^+$.
20

Ledit potentiel est déterminé à partir des courbes intensité potentiel obtenues dans le milieu réactionnel correspondant à la formation du film électropolymérisé. Une telle courbe est illustrée dans le cas de l'acrylonitrile sur la figure unique
25 annexée qui représente la densité de courant
30
35

(en $\mu\text{A. cm}^{-2}$) en fonction du potentiel appliqué à une cathode en fer (volts/Ag - Ag^+) lors de l'électrolyte d'une solution comprenant de l'acétonitrile contenant $5.10^{-1} \text{ M.l}^{-1}$ d'acrylonitrile et $5.10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$ de perchlorate de tétraéthylammonium, avec une vitesse de balayage de $1,5 \text{ V.min.}^{-1}$.

On constate tout d'abord à partir de $-2,10 \text{ V}$ une augmentation rapide de la densité de courant correspondant à la réaction électro-chimique par transfert direct de l'acrylonitrile, puis à partir de $-2,40 \text{ V}$ une baisse momentanée de la densité de courant correspondant à l'inhibition de la réaction cathodique du monomère. Cette baisse de la densité de courant illustre l'apparition du film homogène à la surface de l'électrode. A partir de $-2,55 \text{ V}$, la densité de courant croît à nouveau sous l'effet des potentiels plus négatifs du fait d'un apport d'énergie croissant.

Une limite vers les valeurs plus négatives du potentiel doit être respectée. Elle correspond à une perte d'homogénéité du film obtenu par suite d'une cinétique de dépôt trop importante. Dans le cas présent de l'acrylonitrile l'expérience montre qu'elle se situe aux environs de -3 volts .

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit d'un exemple de mise en oeuvre du procédé de l'invention donné bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

Cet exemple se rapporte au dépôt de films de polyacrylonitrile à partir d'une solution d'acrylonitrile et de perchlorate de tétraéthylammonium dans de l'acétonitrile.

Tout d'abord, on prépare la solution d'électrolyse en opérant dans une boîte à gants, sous atmosphère d'argon, afin d'éliminer toute possibilité d'introduc-

tion d'impuretés de milieu réactionnel. L'argon circule en circuit fermé à un débit de $7\text{m}^3/\text{h}$ et il est purifié par passage sur un système d'épuration fonctionnant en continu et comportant une colonne de tamis moléculaire pour éliminer la vapeur d'eau, une colonne remplie de copeaux de cuivre activé pour éliminer l'oxygène et des pièges refroidis à la température de l'azote liquide pour éliminer les traces d'hydrocarbures volatils et de gaz carbonique. Ainsi, le courant d'argon contient environ 0,1 % d'oxygène, 1 ppm de vapeur d'eau et 10 ppm de gaz carbonique.

L'acétonitrile et l'acrylonitrile utilisés pour la préparation de la solution ont été stockés pendant plusieurs jours sur un tamis moléculaire qui est renouvelé plusieurs fois. Avant utilisation, les solutions surnageantes sont distillées sous pression réduite d'argon, les distillats sont fractionnés et la teneur en eau des fractions obtenues est contrôlée par la méthode de KARL FISHER.

On élimine les fractions dont la teneur en eau est supérieure à $5 \cdot 10^{-4}$ M/l de façon à utiliser pour la préparation de la solution de l'acétonitrile et de l'acrylonitrile ayant une teneur en eau inférieure à $5 \cdot 10^{-4}$ M/l.

On purifie également le perchlorate de tétraéthylammonium en le déshydratant par stockage permanent sous vide à une température de 120°C .

Pour préparer la solution d'électrolyse, on introduit dans l'acétonitrile purifié $5 \cdot 10^{-1}$ M/l d'acrylonitrile et $5 \cdot 10^{-2}$ M/l de perchlorate de tétraéthylammonium, et on stocke la solution à l'abri de la lumière. On précise que la teneur en eau de la solution obtenue est inférieure à $5 \cdot 10^{-4}$ M/l.

On réalise ensuite le dépôt de films de polyacrylonitrile à partir de cette solution, par élec-

tropolymérisation à température ambiante en utilisant un dispositif d'électropolymérisation placé dans une boîte à gants, balayée en continu par de l'argon qui circule en circuit fermé à un débit de $7 \text{ m}^3/\text{h}$ et qui
5 est purifié comme précédemment de façon que ses teneurs en oxygène, en vapeur d'eau et en gaz carbonique soient sensiblement de 0,1 % pour l'oxygène, 1 ppm pour la vapeur d'eau et 10 ppm pour le gaz carbonique.

Le dispositif d'électropolymérisation est
10 constitué par une cellule en téflon comportant un montage classique à trois électrodes constituées respectivement par une cathode, une électrode auxiliaire et une électrode de référence, et il comprend de préférence, une plaque de verre frittée pour assurer la séparation
15 entre les compartiments cathodique et anodique afin d'améliorer la pureté des films obtenus.

La cathode qui constitue la surface métallique à revêtir et qui peut être sous la forme d'une électrode massive ou d'une électrode en couche mince, est
20 réalisée en fer de qualité ARMCO. Dans le cas d'une électrode massive, celle-ci est soumise au préalable à un polissage à la pâte diamantée jusqu'à la granulométrie 1μ , puis à un rinçage sous ultrasons, dans de l'alcool méthylique.

25 Lorsque la cathode est en couche mince, ayant par exemple une épaisseur de l'ordre de $5\,000 \text{ \AA}$, elle est déposée sur une plaque de verre par pulvérisation cathodique d'une cible de fer ARMCO sous atmosphère d'argon.

30 L'électrode auxiliaire est constituée par une plaque de platine et l'électrode de référence est une électrode Ag/Ag^+ .

Bien que dans cet exemple, la cathode soit en fer, on précise que la cathode peut être réalisée en
35 d'autres matériaux, en particulier en d'autres métaux

par exemple en aluminium, en acier, en cuivre, en nickel, en platine ou en or, en oxydes conducteurs ou en matériaux semiconducteurs.

Pour réaliser l'électrolyse de la solution, on applique une différence de potentiel entre l'électrode de fer et l'électrode de platine, et on contrôle la polarisation de l'électrode de fer de façon à ce qu'elle soit constante pendant toute la durée de l'opération, et maintenue à une valeur d'au moins -2,4 volts par rapport à l'électrode de référence Ag/Ag^+ .

Par exemple avec un potentiel d'environ -2,8 volts, on obtient en quelques millisecondes un film de polyacrylonitrile homogène présentant un taux de recouvrement de 100 % et ayant une épaisseur de l'ordre de 10 Å.

On précise que cette épaisseur est mesurée à partir du temps d'abrasion ionique nécessaire pour faire apparaître le signal caractéristique de l'électrode de fer en spectrométrie AUGER.

Lorsqu'on réalise l'électrolyse de la solution pendant une durée plus longue, on obtient un film de polyacrylonitrile présentant également une bonne homogénéité et un taux de recouvrement de 100 % dont l'épaisseur peut atteindre environ 5 µ lorsque la durée est d'environ 20 secondes.

On pourrait également obtenir un film présentant une épaisseur supérieure à 10 Å en portant la cathode à un potentiel plus négatif et en réalisant l'électrolyse pendant quelques millisecondes.

Les films obtenus sont ensuite analysés par spectrométrie AUGER, par spectrométrie de masse des ions secondaires et par spectroscopie infrarouge par réflexion multiple, afin de vérifier la nature physico-chimique des films obtenus, leur pureté et le taux de recouvrement de l'électrode. Dans tous les cas, les résultats

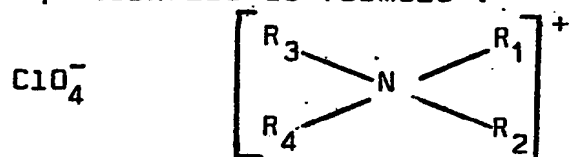
obtenus sont très bons.

On constate ainsi que, grâce au choix du milieu réactionnel et au contrôle très minutieux de la pureté des produits utilisés, le procédé de l'in-
5 vention permet d'obtenir des films homogènes de 20 Å à 5 μ en réalisant l'électrolyse pendant des durées de 5 millisecondes à 15 secondes avec un potentiel de la cathode maintenu dans le cas du film de polyacrylonitrile à une valeur comprise approximativement
10 entre - 2,4 volts et -3 volts par rapport à une électrode Ag/Ag⁺.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de dépôt par électropolymérisation d'un film mince organique sur une surface conductrice de l'électricité, caractérisé en ce qu'il consiste :

- 5 a) - à préparer une solution ayant une teneur en eau au plus égale à 10^{-3} M/l comprenant :
- un monomère constitué par une molécule organique comportant une liaison éthylénique terminale conjuguée avec un groupement électro attractif,
 - 10 - un électrolyte support constitué par un perchlorate d'ammonium quaternaire de formule :



15 dans laquelle les radicaux R_1 , R_2 , R_3 et R_4 qui sont identiques ou différents, sont des radicaux alkyle en C_1 à C_4 ou aryle, et

- un solvant organique aprotique ne donnant pas de réaction parasite avec ledit monomère; et
- 20 b) - à électrolyser ladite solution dans une cellule d'électrolyse en utilisant comme cathode la surface conductrice à revêtir et en polarisant cette cathode à un potentiel situé dans la zone correspondant au transfert électronique direct entre la surface métallique
- 25 qui joue le rôle de cathode et le monomère, et d'une valeur plus négative que celle correspondant au pic d'inhibition de la réaction cathodique du monomère.

30 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en eau de ladite solution est au plus égale à $5 \cdot 10^{-4}$ M/l.

35 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on électrolyse ladite solution en maintenant le potentiel de la cathode à une valeur constante par rapport à une électrode de référence.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on électrolyse ladite solution en atmosphère de gaz inerte contenant au maximum 10 ppm d'eau, 100 ppm de gaz carbonique et 10.000 ppm d'oxygène.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le gaz inerte contient au maximum 1 ppm d'eau, 10 ppm de gaz carbonique et 1.000 ppm d'oxygène.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on électrolyse ladite solution pendant une durée comprise entre 5 millisecondes et 20 secondes.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le monomère est choisi dans le groupe comprenant l'acrylonitrile et l'acroléine.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le solvant organique est choisi dans le groupe comprenant l'acétonitrile, l'hexaméthylphosphorotriamide, le diméthylsulfoxyde et le chlorure de méthylène.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'électrolyte-support est choisi dans le groupe comprenant le perchlorate de tétraéthylammonium, le perchlorate de tétrabutylammonium, le perchlorate de tétrapropylammonium et le perchlorate de benzyltriméthylammonium.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la teneur en eau de la solution est au plus égale à $5 \cdot 10^{-4}$ M/l, le monomère est l'acrylonitrile, l'électrolyte-support est le perchlorate de tétraéthylammonium, et le solvant est l'acétonitrile, et en ce que l'on électrolyse ladite solution en polarisant la cathode à un potentiel constant ayant une valeur égale à/ou plus basse que -2,4 volts par rapport à une électrode Ag/Ag^+ .

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le rapport de la concentration en acrylonitrile sur la concentration en perchlorate de tétraéthylammonium de la solution est compris entre 7 et 12.

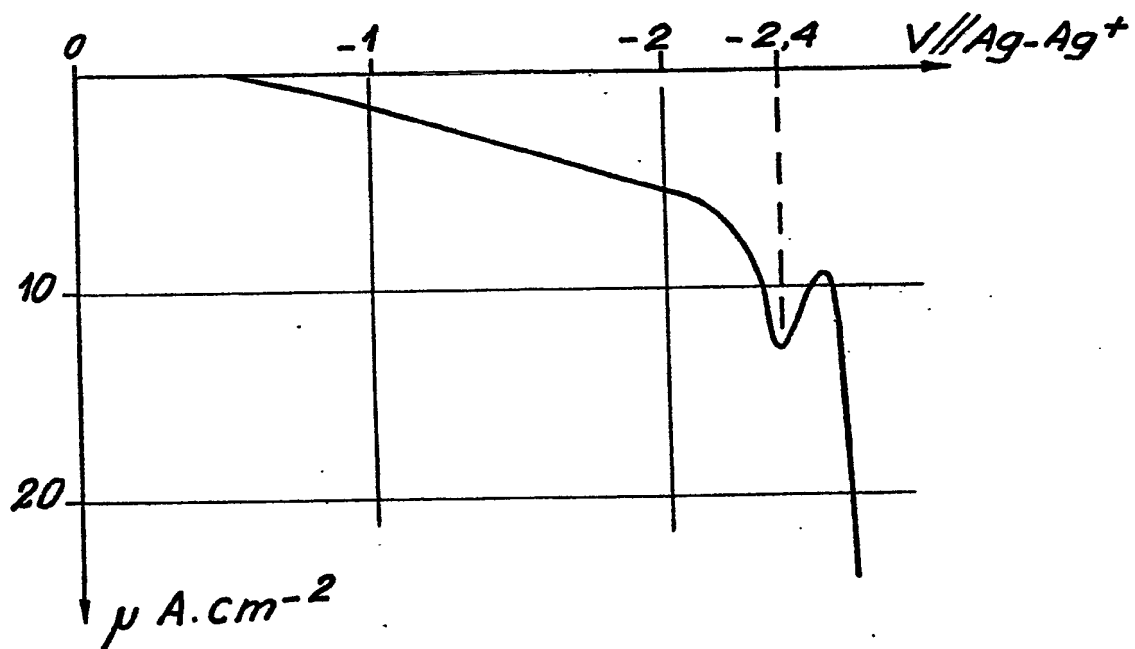
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que la concentration en acrylonitrile de ladite solution est de $3,5 \cdot 10^{-1}$ à $1,2$ M/l et la concentration en perchlorate de tétraéthylammonium de ladite solution est de $5 \cdot 10^{-2}$ à $1 \cdot 10^{-1}$ M/l.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le rapport de la concentration en monomère sur la concentration en électrolyte-support de la solution est supérieur à 1.

14. Film mince organique homogène ayant une épaisseur de 10 \AA à 5μ obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

0038244

1 / 1





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0038244

Numéro de la demande

EP 81 40 0522

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.) |
|---|---|--|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | |
| | <p><u>DE - A - 2 140 849 (TOYOTA)</u></p> <p>* Page 10, revendications 1,3,4,5 *</p> <p>-----</p> | 1,8, 9,13 | C 25 D 13/08 C 09 D 5/40 |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.) |
| | | | C 25 D 13/08 C 09 D 5/40 |
| | | | CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES |
| | | | X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons |
| | | | &: membre de la même famille, document correspondant |
| <p>X</p> <p>Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications</p> | | | |
| Lieu de la recherche La Haye | | Date d'achèvement de la recherche 20.07.1981 | Examineur GIRARD |

THIS PAGE BLANK (USPTO)